

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年1月3日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/000821 A1

(51) 国際特許分類7: C09K 11/06, C08G 61/00, H05B 33/14

Masato) [JP/JP]; 〒305-0046 茨城県つくば市東2-8-39 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/05454

(22) 国際出願日: 2001年6月26日 (26.06.2001)

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

/統葉有]

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING POLYMERIC FLUORESCENT MATERIAL AND POLYMERIC LUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 高分子蛍光体の製造方法及び高分子発光素子

(57) Abstract: A process for producing a polymeric fluorescent material, characterized by comprising the step of treating with an acid a polymeric fluorescent material which fluoresces in a solid state and has a number-average molecular weight of 1×10^4 to 1×10^8 in terms of polystyrene; a process for producing a polymeric fluorescent material, characterized by comprising the step of treating with an acid a polymeric fluorescent material which fluoresces in a solid state and has a number-average molecular weight of 1×10^4 to 1×10^8 in terms of polystyrene and the step of treating it with an alkali; and a process for producing a polymeric fluorescent material, characterized by comprising the step of treating with an acid a polymeric fluorescent material which fluoresces in a solid state and has a number-average molecular weight of 1×10^4 to 1×10^8 in terms of polystyrene, the step of treating it with an alkali, and the step of finally treating it with a substance containing neither an acid nor an alkali.

(57) 要約:

固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体を酸で処理する工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程と最後に酸やアルカリを含まない物質で処理する工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。

WO 03/000821 A1



(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

高分子蛍光体の製造方法及び高分子発光素子

5 技術分野

本発明は、高分子蛍光体の製造方法、及び該方法により製造した高分子蛍光体を用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

背景技術

無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、
10 無機EL素子ということがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源や
フラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに
高電圧の交流が必要であった。

近年、有機蛍光色素を発光層とし、これと電子写真の感光体等に用いられている
15 有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ということがある。）が報告されている（特開昭
59-194393号公報）。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから
20 素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されて
いる（ジャパンニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn.
J. Appl. Phys.）第27巻、L269頁（1988年）、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、
3610頁（1989年））。

また、主に低分子の有機化合物を用いる有機EL素子とは別に、高分子量の発
光材料を用いる高分子LEDについては、WO 9013148号公開明細書、特
25 開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl.
Phys. Lett.）第58巻、1982頁（1991年）などで提案されており、またWO 9013148号公開明細書には、可溶性前駆体を電極上に成膜
し、熱処理を行うことにより共役系高分子に変換されたポリ（p-フェニレンビ
ニレン）（以下、PPVということがある。）薄膜が得られること及びそれを用

いた素子が記載されている。

さらに、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有する共役系高分子が記載されている。また、アプライド・フィジックス・レターズ (App l. Phys. Lett.) 第5
5 8巻、1982頁(1991年)には、溶媒に可溶な高分子発光材料及びそれを用いて作成した高分子LEDが記載されている。

高分子LEDは、塗布により容易に有機層を製膜することができるので、低分子蛍光体を蒸着する場合と比較して、大面積化や低コスト化に有利であり、高分子であることから膜の機械的強度も優れていると考えられる。

10 従来、これら高分子LEDに用いられる高分子蛍光体としては、上記ポリ(p-フェニレンビニレン)以外にも、ポリフルオレン(ジャパン一ズ・ジャーナル
・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. App l. Phys.)第3
0巻、L1941頁(1991年))、ポリパラフェニレン誘導体(アドバンスト・マテリアルズ(Adv. Mater.)第4巻、36頁(1992年))など
15 が報告されている。

そして、高分子LEDのさらなる長寿命化ができるような高分子蛍光体の製造方法が求められていた。

発明の開示

本発明の目的は高分子LEDに使用したときに長寿命である高分子蛍光体の製
20 造方法及び該製造方法により得た高分子蛍光体を用いた長寿命の高分子LEDを提供することにある。

本発明者等は、このような事情に鑑みて銳意検討した結果、高分子蛍光体を酸で処理する工程を含む製造方法により製造された高分子蛍光体を用いることにより長寿命な高分子LED素子が得られることを見出し、本発明に至った。

25 すなわち本発明は、[1] 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体を酸で処理する工程を含む高分子蛍光体の製造方法に関する。また本発明は、[2] 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程を含む高分子蛍光体の製造方法に

関する。また本発明は、〔3〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程と最後に酸やアルカリを含まない物質で処理する工程を含む高分子蛍光体の製造方法に関する。また本発明は、〔4〕少なくとも一方が透
5 明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極間に、高分子蛍光体を含む発光層を少なくとも一層有する高分子発光素子において、該発光層に〔1〕～〔3〕の製造方法により製造された高分子蛍光体を含む高分子発光素子に関する。さらに本発明は、〔5〕上記〔4〕の高分子発光素子を用いた面状光源に関する。
次いで本発明は、〔6〕上記〔4〕の高分子発光素子を用いたセグメント表示裝
10 置に関する。次に本発明は、〔7〕上記〔4〕の高分子発光素子を用いたドットマトリックス表示装置に関する。さらに本発明は、〔8〕上記〔4〕の面状光源をバックライトとする液晶表示装置に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の高分子蛍光体の製造方法及び該製造方法により製造された高分子蛍光体を用いた高分子LEDについて詳細に説明する。

本発明の高分子蛍光体の製造方法は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体（以下、原料高分子蛍光体ということがある）を酸で処理する工程を含むことを特徴とする。

本発明の高分子蛍光体の製造方法は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体（以下、原料高分子蛍光体ということがある）を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程を含むことを特徴とする。

本発明の高分子蛍光体の製造方法は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体（以下、原料高分子蛍光体ということがある）を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程と最後に酸やアルカリを含まない物質で処理する工程を含むことを特徴とする。

まず酸で処理する工程に関して詳細に説明する。

本発明において、酸とは、あらゆる意味で酸性を示す有機物又は無機物であればよく、例えば、有機酸、無機酸などである。有機酸が処理の効率が高いので好

ましい。

有機酸としては、アルカンカルボン酸、アルケンカルボン酸、芳香族カルボン酸、複素環化合物カルボン酸、芳香族アルコール、アルカンスルホン酸、アルケンスルホン酸、芳香族スルホン酸、複素環化合物スルホン酸、アルカンスルフィン酸、アルケンスルフィン酸、芳香族スルフィン酸、複素環化合物スルフィン酸、アルカンスルフェン酸、アルケンスルフェン酸、芳香族スルフェン酸、複素環化合物スルフェン酸、アルカンホスホン酸、アルケンホスホン酸、芳香族ホスホン酸、複素環化合物ホスホン酸、アルカンホスフェン酸、アルケンホスフェン酸、芳香族ホスフェン酸、複素環化合物ホスフェン酸、アルカンホスフィン酸、アルケンホスフィン酸、芳香族ホスフィン酸、複素環化合物ホスフィン酸などが例示できる。

有機酸としてより具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、フタル酸、安息香酸、4-ピリジンカルボン酸、フェノール、メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、トルエンスルホン酸、2-チオフェンスルホン酸、エタンスルフェン酸、1-ブテンスルフェン酸、トルエンスルフェン酸、2-チオフェンスルフェン酸、エタンスルフィン酸、1-ブテンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、2-チオフェンスルフィン酸、エチルホスホン酸、プロペニホスホン酸、ベンゼンホスホン酸、3-チオフェンホスホン酸、エチルホスフェン酸、プロペニホスフェン酸、ベンゼンホスフェン酸、3-チオフェンホスフエニ酸、エチルホスフィン酸、プロペニホスフィン酸、ベンゼンホスフィン酸、3-チオフェンホスフィン酸などが例示でき、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸がより好ましく、シュウ酸、クエン酸、酒石酸がさらに好みしい。

また、無機酸としては、ハロゲン化水素酸、イオウ酸化物水素酸、リン酸化物水素酸、窒素酸化物水素酸、金属酸化物水素酸などが挙げられる。

無機酸として具体的には、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、炭酸、亜塩素酸、亜硝酸、亜セレン酸、亜ヒ酸、亜リン酸、亜硫酸、過ヨウ素酸、クロム酸、ケイ酸、次亜塩素酸、次亜リン酸、シアン酸、セレン酸、チオシアン酸、チオ硫酸、二クロム酸、二リン酸、バナジン酸、フッ化水素酸、ホウ酸、ヨウ素酸などが例示で

き、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸が好ましい。

酸で処理する工程においては、これらの酸の单一物又は二種類以上の酸の混合物を用いることができる。

本発明において、「酸で処理する工程」とは、原料高分子蛍光体を、酸と接触させる工程のことをいう。

原料高分子蛍光体を酸で処理する方法としては、例えば、

- 1) 液体状態の原料高分子蛍光体と液体状態の酸を接触させる方法
- 2) 固体状態の原料高分子蛍光体と液体状態の酸を接触させる方法
- 3) 液体状態の原料高分子蛍光体を固体状態の酸と接触させる方法
- 4) 液体状態の原料高分子蛍光体を気体状態の酸と接触させる方法
- 5) 固体状態の原料高分子蛍光体を気体状態の酸と接触させる方法

が挙げられる。これらの中では、原料高分子蛍光体と酸との接触性の良さの点から、1) が好ましい。

ここで、液体状態とは原料高分子蛍光体が、溶媒に溶解している状態などを含む。

酸で処理する工程においては、攪拌、振とう等を行うことが処理の効率を高めるため好ましい。また、酸で処理する工程は二度以上含まれていてもよい。さらに、酸で処理する工程が二度以上含まれている場合にはその時に用いる酸の種類、濃度等を変えてよい。

また、本発明の高分子蛍光体の製造方法は、必要に応じ、酸で処理する工程以外の工程を含んでいてもよい。

酸で処理する工程以外の工程とは、例えば、酸を除去する工程；溶媒を用いた場合には、溶媒を除去する工程；相分離する溶媒を用いた場合には、分液する工程；再沈殿、クロマトグラフィー等により精製する工程などが挙げられる。

これらの中で酸を除去する工程及び精製する工程を含むことは不要物を除くために好ましい。

上記1) の方法についてさらに詳しく説明する。

1) の方法としては、原料高分子蛍光体を酸で処理する工程が、酸の溶液と、該高分子蛍光体を溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる工程であることが、処

理の効率が高いので好ましい。ここで酸の溶液に用いる溶媒は、水でも、その他の溶媒であってもよい。

一方、液体状態の原料高分子蛍光体と液体状態の酸が相分離するものが、高分子蛍光体と酸との分離が容易なのでより好ましい。

5 原料高分子蛍光体と、酸の両方が、溶媒に溶解して液体状態になっておりこれらを相分離させる方法としては、酸が水に溶解して酸の水溶液となっており、原料高分子蛍光体が、酸の水溶液と相分離する溶媒に溶解していることが好ましい。

酸の水溶液の濃度としては、特に限定されないが、およそ0. 1～30重量%に調整して用いられる。酸の水溶液の酸の強さとしては、強すぎると処理する高分子蛍光体が分解することが予想されることから、pHが0. 1以上5. 5以下の酸水溶液が好ましく、より好ましくはpHが0. 5以上4. 5以下である。この際、用いる水は、イオン等の不純物が少ないもの、例えば蒸留水、イオン交換水、純水、超純水が好ましい。これらの中で純水や超純水が好ましく、超純水が特に好ましい。具体的な純水の純度の指標として、導電率があり、その値で10 μ S/cm以下の水が好ましく、さらに1 μ S/cm以下のものが好ましい。

高分子蛍光体を溶解する溶媒としては、高分子蛍光体をよく溶解する溶媒であればよく、特に制限はないが、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒が例示される。これらのなかで、酸の水溶液（又は水）と相分離するものが好ましく、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエンが特に好ましい。

酸で処理するときの温度は、特に制限はなく、室温から溶媒の沸点未満の温度で処理することができるが、好ましくは室温から50°Cの間の温度である。

次に酸の水溶液と、該高分子蛍光体を該酸の水溶液と相分離する溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる方法の一例について、具体的に説明する。

まず、高分子蛍光体をよく溶解し、酸の水溶液（又は水）と相分離する溶媒、例えばクロロホルムに原料高分子蛍光体を溶解し、その溶液を酸の水溶液と、攪拌等しながら接触させる（酸で処理する工程）。そして、静置した後、酸の水溶液の相と、高分子蛍光体を含む相を分液分離する。

分液分離した高分子蛍光体を含む相は、さらに、酸の水溶液と接触させて上記の酸で処理する工程を適当回数繰り返す。

その後、分液分離して得られた高分子蛍光体を含む相を水と接触させて、高分子蛍光体を含む相中に残存している酸を除去する。高分子蛍光体を含む相の酸の
5 除去を水相の pH が 7 になるまで繰り返すことにより、高分子蛍光体の溶液を得る。この溶液を、高分子蛍光体の溶解に対して貧溶媒である、例えば、メタノールなどの中へ攪拌しながら滴下することにより、高分子蛍光体の沈殿が生成する。この沈殿物をろ過しエタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、高分子蛍光体が得られる。

10 2) の方法としては、液体の酸を無溶媒で固体粉末状の原料高分子蛍光体と混合し攪拌リパルプ型の洗浄操作で処理する方法、酸を有機溶媒に溶かして固体粉末状の高分子蛍光体と混合し攪拌リパルプ型の洗浄操作で処理する方法等が挙げられる。本方法により固体粉末状の原料高分子蛍光体を用いる場合には、酸で処理した後、ろ過し固体粉末状の原料高分子蛍光体から酸その他の不要成分を除去
15 することができる。さらに、高分子蛍光体中に残存している酸を有機溶媒や水などにより攪拌リパルプ型の洗浄操作でも除去することができる。

3) の方法としては、液体状態の原料高分子蛍光体を、固体状態の酸を充填したカラムを通過させることにより処理する方法等が挙げられる。

4) 及び 5) の方法としては、気体状態の酸を液体状態や固体状態の原料高分子蛍光体に接触させることにより行われるが、ここで用いる気体状の酸とは、酸性を示す有機・無機の気体状態の酸を意味する。具体的には、塩化水素ガス、臭化水素ガス、弗化水素ガス、ガス状のギ酸、ガス状のシュウ酸、ガス状のトリフルオロ酢酸などを意味する。

上記酸で処理する工程を含みさらに、原料高分子蛍光体材料中に含まれる金属、
25 例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、マンガン、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、クロム、鉛など；又は塩基成分、例えば、カリウムターシャリーブトキシドなど；が低減されることが好ましい。

次にアルカリで処理する工程について詳細に説明する。

本発明の製造方法において、均一にアルカリで処理するためには、十分に溶解

していることが好ましいので、粗高分子蛍光体に対する良溶媒であることが好ましい。

有機溶媒としては、粗高分子蛍光体を溶解できるものであれば特に限定されないが、粗高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、
5 ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼン、ジオキサンなどが例示される。粗高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

本発明の製造方法で用いるアルカリとしては、pKa値が10以上のものであるものが好ましい。
10

アルカリとしては、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属アミド化合物、金属ハイドライド化合物、アンモニア、アミン類が挙げられる。

金属アルコキシドとしては、LiOCH₃、NaOCH₃、KOCH₃、
LiOC₂H₅、NaOC₂H₅、KOC₂H₅、LiO(t-C₄H₉)、
15 NaO(t-C₄H₉)、KO(t-C₄H₉)などが挙げられ、金属水酸化物としては、LiOH、NaOH、KOHなどが挙げられる。また、金属アミド化合物としては、LiNH₂、NaNH₂、KNH₂、LiN(i-C₃H₇)₂、
NaN(i-C₃H₇)₂、KN(i-C₃H₇)₂などが挙げられ、金属ハイドライド化合物としては、LiH、NaH、KHなどが挙げられる。アミン類としては、トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデカンなどが挙げられる。
20

中でも、有機溶媒への溶解性の点で、LiO(t-C₄H₉)、NaO(t-C₄H₉)、KO(t-C₄H₉)、LiN(i-C₃H₇)₂、NaN(i-C₃H₇)₂、KN(i-C₃H₇)₂、アンモニア、アミン類が好ましい。

25 さらに、蛍光強度がより強くなるという点で、アンモニア、トリエチルアミンがより好ましく、揮発性が高く、処理後に残存しにくいという点で、アンモニアが特に好ましい。

本発明の高分子蛍光体の製造方法は、粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程を含む。この工程は、二回以上含まれていてもよい。粗高分子蛍光体をアル

カリと接触させる工程においては、粗高分子蛍光体を有機溶媒に溶解させた状態で、アルカリと接触させることが、接触効率の点で、好ましい。

アルカリと接触させる方法としては、(a) アルカリをそのまま粗高分子蛍光体を溶解させた溶液に添加する方法；(b) アルカリを溶媒に溶解させて粗高分子蛍光体を溶解させた溶液に添加する方法；(c) アルカリを溶解させた溶液に、粗高分子蛍光体を溶解させた溶液を添加する方法、(d) アルカリを溶解させた溶媒に、粗高分子蛍光体を分散させる方法などが挙げられる。

方法(b)、(c)のアルカリを溶解させる溶媒は、有機溶媒であっても水であってもよい。また粗高分子蛍光体を有機溶媒に溶解させる場合には、アルカリを溶解させる溶媒は、溶解させた有機溶媒と均一混合する溶媒でもよいし、均一混合しない溶媒であってもよい。有機溶媒のなかでは、粗高分子蛍光体を溶解させた有機溶媒と同じ有機溶媒が好ましい。

アルカリと接触させる工程においては、必要に応じ、溶液を攪拌・振とうするなどして、アルカリと高分子蛍光体の接触効率を向上させることができる。

アルカリと接触させる時間は、特に制限はないが、十分な溶解性向上効果を得るためにには、通常30分以上20時間以下、好ましくは1時間以上20時間以下である。また、アルカリと接触させる温度は、通常10°C以上200°C以下であり、室温以上溶媒の沸点未満であることが好ましい。用いる溶媒にもよるが、30°C以上150°C以下が実用的であり、より好ましく、50°C以上100°C以下がさらに好ましい。ただし、アンモニアのような揮発性の高いアルカリを用いる場合は、室温付近での処理が好ましい。処理中は、高分子蛍光体の変質を抑制するため、不活性雰囲気でシールすることが好ましく、また、高分子蛍光体溶液に吸収される波長の光が当たらないように、遮光することが好ましい。

また、本発明において、粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程は、粗高分子蛍光体を合成する工程と、工程を分けずに連続して実施してもよい。例えば、溶液として存在する粗高分子蛍光体を沈殿として分離せず、溶液のまま、アルカリと接触させる方法などが挙げられる。アルカリと接触させた後に、必要に応じ、中和、洗浄、再沈殿、乾燥その他の工程を含んでいてもよい。

上記アルカリと接触させる工程の後、高分子蛍光体からアルカリを除く工程を

設けることが好ましい。アルカリを除くためには、中和処理を行ってから十分に洗浄するか、アルカリをよく溶かす溶媒を用いて十分に洗浄すればよい。

また、アルカリと接触させて得られた高分子蛍光体を、一旦良溶媒に溶かしてから、貧溶媒を用いて再沈する処理によっても、アルカリを除くことができる。

- 5 アンモニアのように揮発性の高いアルカリを除くためには、単に減圧乾燥するか、不活性雰囲気で加熱するだけでもよい。

酸やアルカリを含まない物質で処理する工程に関して詳細に説明する。

- 本発明において、酸やアルカリを含まない物質とは、あらゆる意味で酸性やアルカリ性を示さない有機物又は無機物であればよく、例えば、中性有機溶媒、中性の水などであり、中性の水が処理の効率が高いので好ましい。

中性有機溶媒としては、アルカン類、アルケン類、芳香族化合物、複素環化合物、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アルカンスルホン酸エステル、アルカンカルボン酸エステル、アルケンスルホン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、複素環化合物スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが例示できる。

- 15 中性有機溶媒としてより具体的には、ヘキサン、ヘキセン、ベンゼン、トルエン、2-メチルフラン、2-メチルチオフェン、エタノール、メタノール、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、アセトン、メチルイソブチルケトン、エタンスルホン酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、プロピオン酸メチルエステル、2-ブテン酸エチルエステル、トルエンスルホン酸メチルエステル、2-チオフェンスルホン酸エチルエステル、リン酸トリメチルエステルなどが例示でき、ヘキサン、トルエン、メタノール、ジエチルエーテル、アセトンなどがさらに好ましい。

また、中性の水としては、蒸留水、イオン交換水、pH 7付近の緩衝液などが挙げられ、蒸留水、イオン交換水などが好ましい。

- 25 酸やアルカリを含まない物質で処理する工程においては、これらの中性物質の单一物又は二種類以上の混合物を用いることができる。

また、固体の酸やアルカリを含まない物質とは、中性のシリカゲル、アルミナゲル、活性炭、セライトなどが例示される。

本発明において、「酸やアルカリを含まない物質で処理する工程」とは、原料高

分子蛍光体を、酸やアルカリを含まない物質と接触させる工程のことをいう。

原料高分子蛍光体を酸やアルカリを含まない物質で処理する方法としては、例えば、

- 1) 液体状態の原料高分子蛍光体と液体状態の酸やアルカリを含まない物質を
- 5 接触させる方法

- 2) 固体状態の原料高分子蛍光体と液体状態の酸やアルカリを含まない物質を接触させる方法

- 3) 液体状態の原料高分子蛍光体を固体状態の酸やアルカリを含まない物質と接触させる方法

- 10 が挙げられる。これらの中では、原料高分子蛍光体と酸との接触性の良さの点から、1) が好ましい。

ここで、液体状態とは原料高分子蛍光体が、溶媒に溶解している状態などを含む。

- 15 酸やアルカリを含まない物質で処理する工程においては、攪拌、振とう等を行うことが処理の効率を高めるため好ましい。また、酸やアルカリを含まない物質で処理する工程は二度以上含まれていてもよい。さらに、酸やアルカリを含まない物質で処理する工程が二度以上含まれている場合には、その時に用いる酸やアルカリを含まない物質の種類、濃度等を変えてよい。

- 20 また、本発明の高分子蛍光体の製造方法は、必要に応じ、酸やアルカリを含まない物質で処理する工程以外の工程を含んでいてもよい。

酸やアルカリを含まない物質で処理する工程以外の工程とは、例えば、酸やアルカリを含まない物質を除去する工程；他の溶媒を用いた場合には、その溶媒を除去する工程；相分離する溶媒を用いた場合には、分液する工程；再沈殿、クロマトグラフィー等により精製する工程などが挙げられる。

- 25 これらの中で酸やアルカリを含まない物質を除去する工程及び精製する工程を含むことは不要物を除くために好ましい。

上記1) と2) の方法においては、酸やアルカリを含まない物質としては、好ましくは、水が使用され、その水としては、pHが6.5以上7.5以下である。この際、用いる水は、イオン等の不純物が少ないもの、例えば蒸留水、イオン交

換水、純水、超純水が好ましい。これらの中で純水や超純水が好ましく、超純水が特に好ましい。具体的な純水の純度の指標として、導電率があり、その値で $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水が好ましく、さらに $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のものが好ましい。以下、水を使用する場合について述べる。

5 上記1) の方法についてさらに詳しく説明する。

1) の方法としては、原料高分子蛍光体を酸やアルカリを含まない物質で処理する工程が、水と、該高分子蛍光体を溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる工程であることが、処理の効率が高いので好ましい。

一方、液体状態の原料高分子蛍光体と水が相分離するものが、高分子蛍光体と10の分離が容易なのでより好ましい。

原料高分子蛍光体と、水の両方が、液体状態になっており、これらを相分離させる方法としては、原料高分子蛍光体が、水と相分離する溶媒に溶解していることが好ましい。

高分子蛍光体を溶解する溶媒としては、高分子蛍光体をよく溶解する溶媒であればよく、特に制限はないが、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒が例示される。これらのなかで、水と相分離するものが好ましく、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエンが特に好ましい。

20 水で処理するときの温度は、特に制限はなく、室温から溶媒の沸点未満の温度で処理することができるが、好ましくは室温から 50°C の間の温度である。

次に水と、該高分子蛍光体を該酸の水溶液と相分離する溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる方法の一例について、具体的に説明する。

まず、高分子蛍光体をよく溶解し、水と相分離する溶媒、例えばクロロホルムに原料高分子蛍光体を溶解し、その溶液を水と、攪拌等しながら接触させる（酸やアルカリを含まない物質で処理する工程）。そして、静置したのち、水の相と、高分子蛍光体を含む相を分液分離する。

分液分離した高分子蛍光体を含む相は、さらに、水と接触させて上記の酸やアルカリを含まない物質で処理する工程を適当回数繰り返す。

その後、この高分子蛍光体を含む溶液を、高分子蛍光体の溶解に対して貧溶媒である、例えば、メタノールなどの中へ攪拌しながら滴下することにより、高分子蛍光体の沈殿が生成する。この沈殿物をろ過しエタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、高分子蛍光体が得られる。

5 2) の方法としては、水を固体粉末状の原料高分子蛍光体と混合し攪拌リパルプ型の洗浄操作で処理する方法等が挙げられる。本方法により固体粉末状の原料高分子蛍光体を用いる場合には、水で処理した後、ろ過し固体粉末状の原料高分子蛍光体から水その他の不要成分を除去することができる。

10 3) の方法としては、液体状態の原料高分子蛍光体を、固体状態の酸やアルカリを含まない物質を充填したカラムを通過させることにより処理する方法等が挙げられる。

15 上記の酸で処理する工程と、アルカリで処理する工程と、酸やアルカリを含まない物質で処理する工程の順序としては、特に限定されず、適宜選択される。精製効果を十分出すためには、酸で処理する工程の後にアルカリで処理する工程があることが好ましく、さらに好ましくは、酸で処理する工程、アルカリで処理する工程、酸やアルカリを含まない物質で処理する工程の順でおこなうことが好ましい。

本発明に使用する原料高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体である。

20 また、本発明に使用する原料高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、下式 (1) で示される繰り返し単位を少なくとも一種類含むことを特徴とする高分子蛍光体が好ましい。

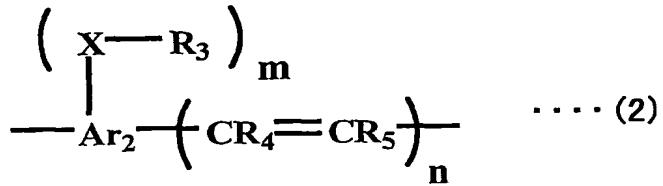


25 (ここで、 Ar_1 は、隣接する 2 つの基とそれぞれ炭素一炭素結合を形成する 2 個の基であり、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が 6 個以上 60 個以下からなるアリーレン基、又は主鎖部分に含まれる炭素原子の数が 4 個以上 60 個以下からなる複素環化合物基であるものを示し、該アリーレン基及び複素環化合物基は置換基を有していてもよい。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1

～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基及び複素環化合物基は置換基を有していてもよい。kは0又は1である。)

- さらに、本発明に使用する原料高分子蛍光体としては、固体状態で蛍光を有し、
- 5 ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、下記式(2)、下記式(3)及び下記式(4)で示される繰り返し単位を少なくとも一種類含んでいることが好ましく、より好ましくは式(2)、式(3)及び式(4)で示される繰り返し単位をそれぞれ少なくとも一種類含んだものが挙げられる。

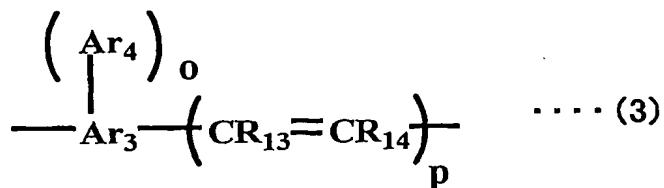
10



15

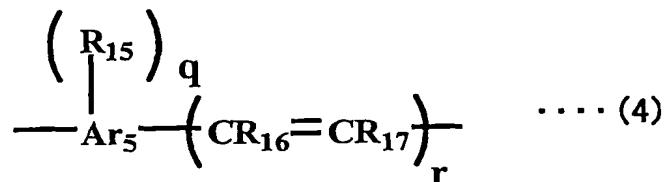
- (ここで、 Ar_2 は、隣接する2つの基とそれぞれ炭素-炭素結合を形成する2価の基であり、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、又は主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基であるものを示す。 Ar_2 は、 $-X-R_3$ 以外に炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールアルキル基、炭素数6～60のアリールアルコキシ基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよく、該アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアミノ基及び複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。 Ar_2 が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。 R_3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数7～60のアリールアルキル基、及び炭素数4～60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基、アリールアルキル基及び複素環化合物基は置

換基を有していてもよい。Xは-O-, -S-, -CR₆R₇-,
 -SiR₈R₉-, -NR₁₀-, -CO-, -COO-、-SO₂-、
 -CR₁₁=CR₁₂-、及びC≡C-からなる群から選ばれる基を表す。mは1
 ~4の整数である。R₄、R₅及びR₆~R₁₂は、それぞれ独立に水素原子、炭
 5 素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複
 素環化合物基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基及び
 複素環化合物基は置換基を有していてもよい。nは0又は1である。)



(ここで、Ar₃は、隣接する2つの基とそれぞれ炭素-炭素結合を形成する2
 10 値の基であり、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6個以上60個以下からなる
 アリーレン基、又は主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4個以上60個以下から
 なる複素環化合物基であるものを示す。ここで、該Ar₃は、-Ar₄以外に炭
 素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20の
 15 アルキルチオ基、炭素数1~60のアルキルシリル基、炭素数1~40のアルキ
 ルアミノ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数6~60のアリールオキシ基、
 炭素数6~60のアリールアルキル基、炭素数6~60のアリールアルコキシ基、
 炭素数6~60のアリールアミノ基、炭素数4~60の複素環化合物基、及びシ
 20 アノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよく、該アリール基、アリ
 尔オキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアミノ基
 及び複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。Ar₃が複数の置換基
 を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。
 Ar₄は、炭素数6~60のアリール基又は炭素数4~60の複素環化合物基を
 25 示し、アリール基、複素環化合物基は置換基を有していてもよい。oは1~4の
 整数である。R₁₃及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の
 アルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基及
 びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基及び複素環化合物基

は置換基を有していてもよい。pは0又は1である。)



(ここで、Ar₅は、隣接する2つの基とそれぞれ炭素ー炭素結合を形成する2価の基であり、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6個以上60個以下からなる

- 5 アリーレン基、又は主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基であるものを示す。ここで、該Ar₅は、-R₁₅以外に炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、
- 10 炭素数6～60のアリールアルキル基、炭素数6～60のアリールアルコキシ基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよく、該アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアミノ基及び複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。Ar₅が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。
- 15 R₁₅は炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～16の環状飽和炭化水素基又は炭素数4～60の飽和複素環化合物基を示し、該環状飽和炭化水素基及び飽和複素環化合物基は置換基を有していてもよい。qは1～4の整数である。R₁₆及びR₁₇は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基及び複素環化合物基は置換基を有していてもよい。rは0又は1である。)

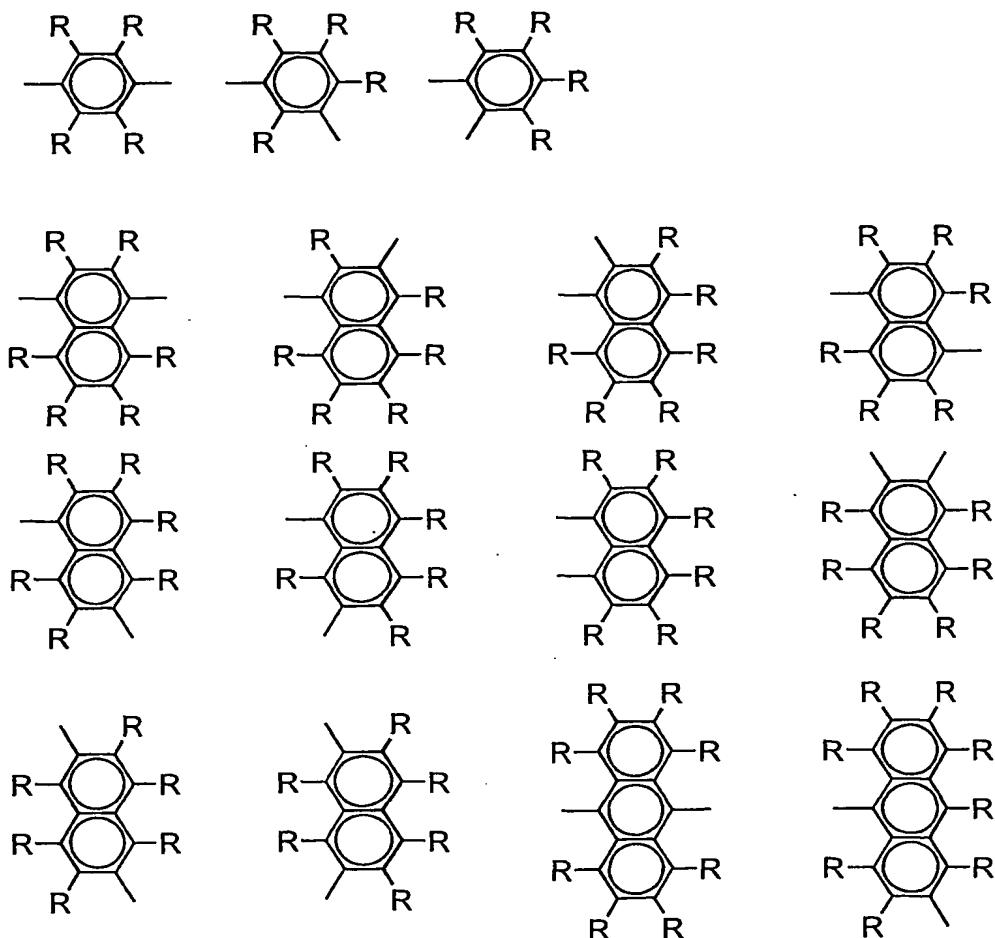
- 20 さらに好ましくは、式(2)、式(3)及び式(4)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(2)、式(3)及び式(4)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(2)で示される繰り返し単位が0.1モル%以上30モル%以下、式(3)で示される繰り返し単位が3
- 25

さらに好ましくは、式(2)、式(3)及び式(4)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(2)、式(3)及び

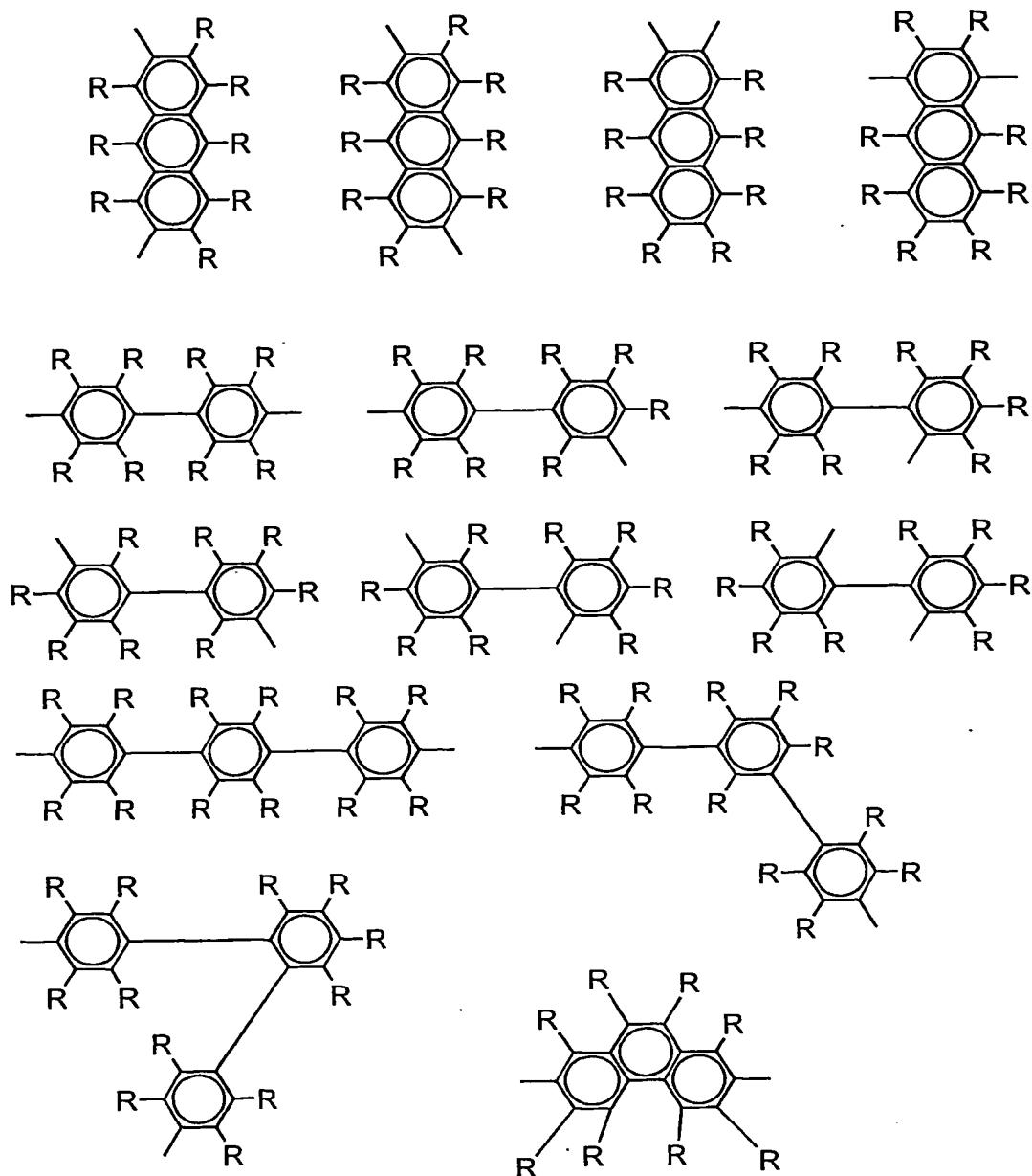
- 25 式(4)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(2)で示される繰り返し単位が0.1モル%以上30モル%以下、式(3)で示される繰り返し単位が3

0モル%以上70モル%以下、式(4)で示される繰り返し単位が30モル%以上70モル%以下の高分子蛍光体である。もっとも好ましくは、式(2)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位数に対して0.2モル%以上10モル%以下のものである。

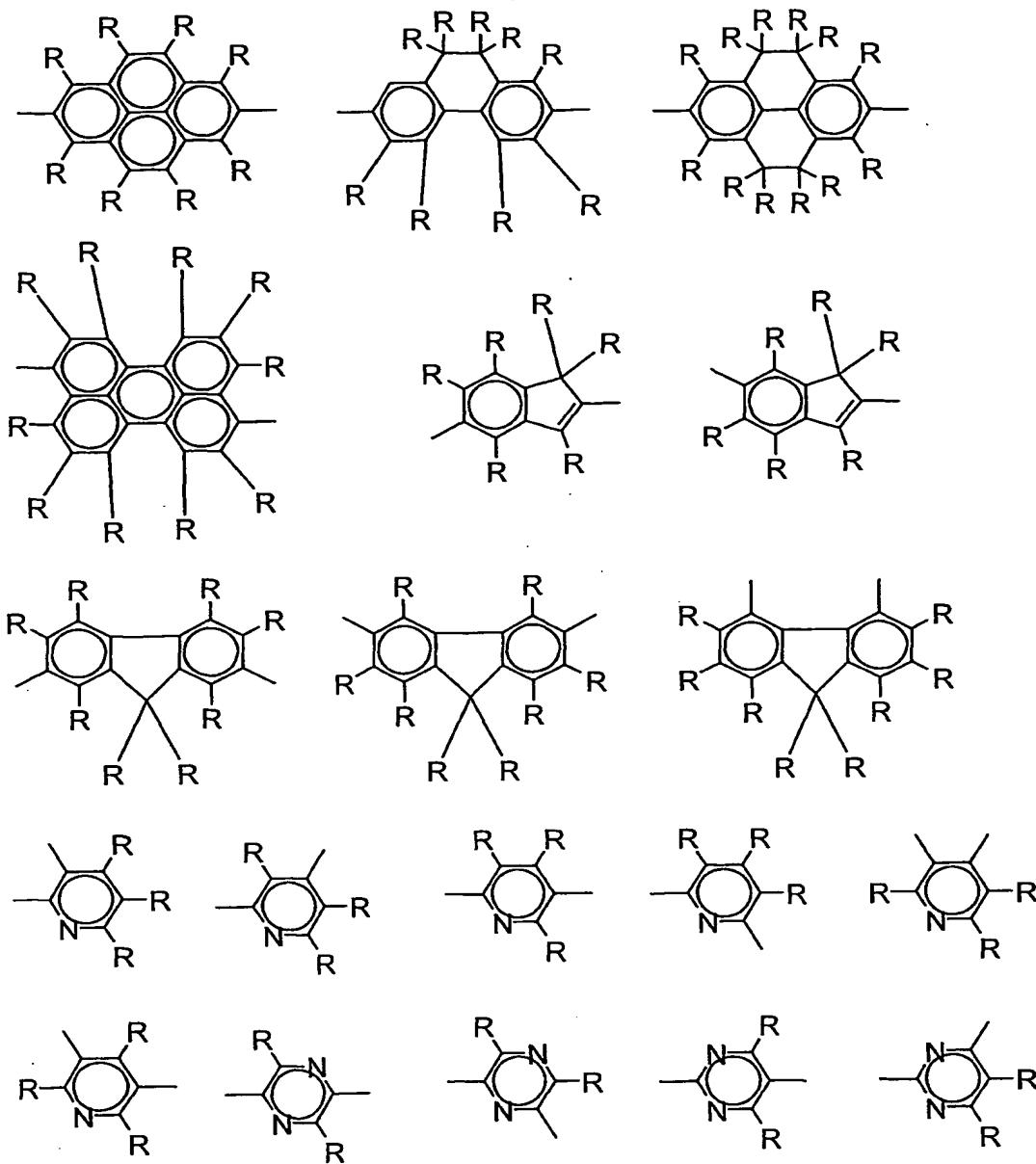
5 Ar₁、Ar₂、Ar₃及びAr₅としては、高分子蛍光体の蛍光特性を損なわないように選択すればよく、具体的な例としては下記(5)に例示された二価の基が挙げられる。



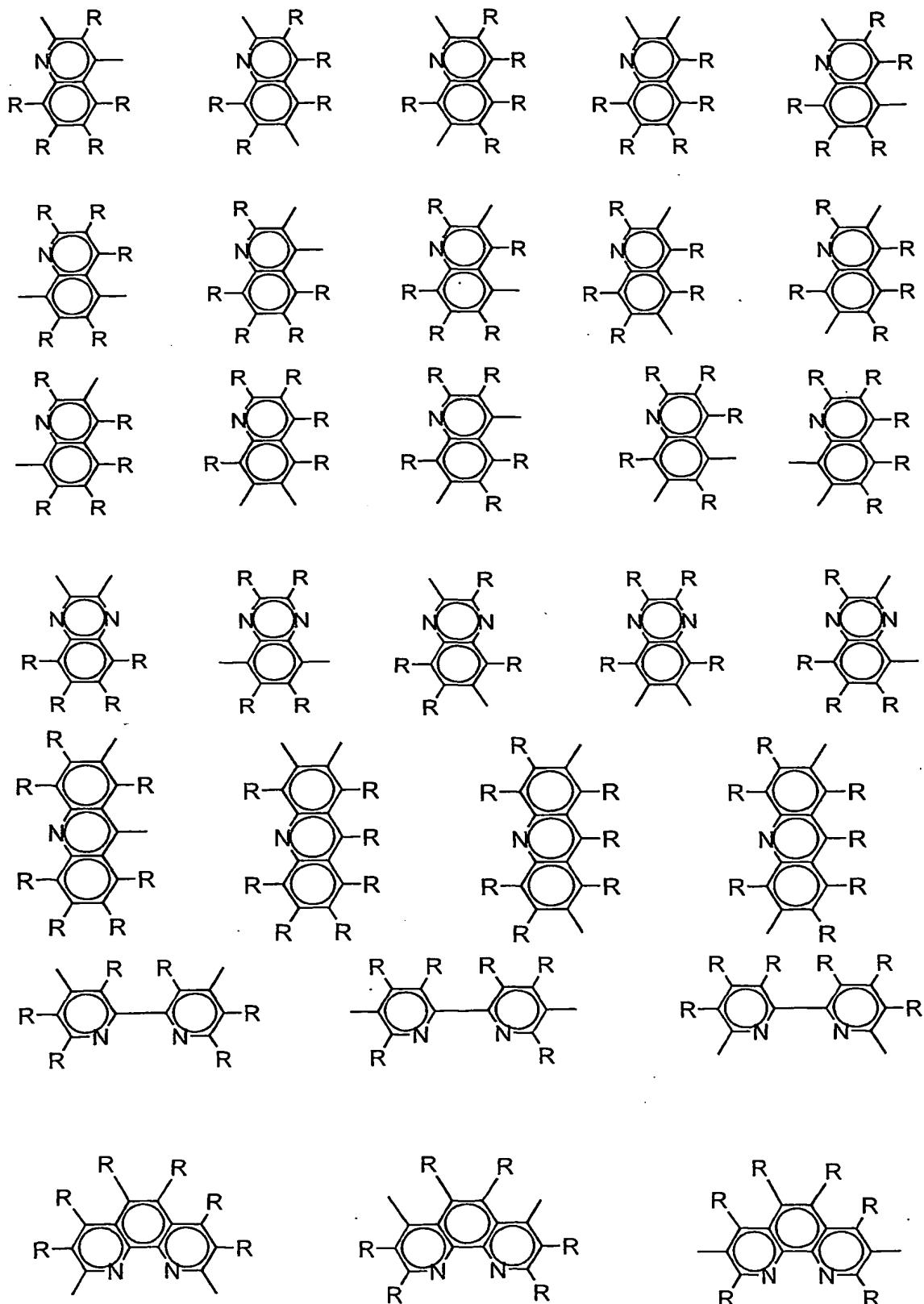
18

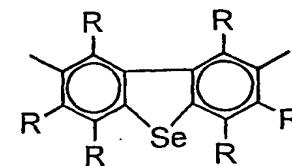
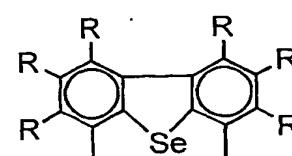
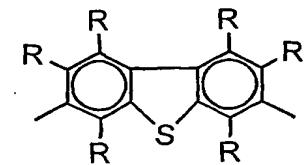
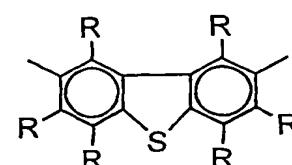
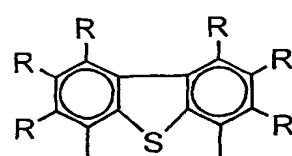
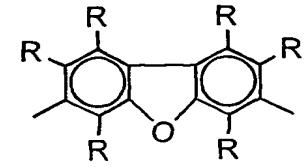
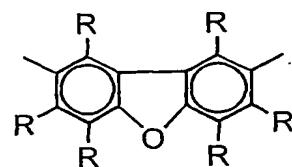
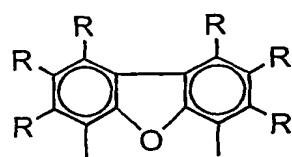
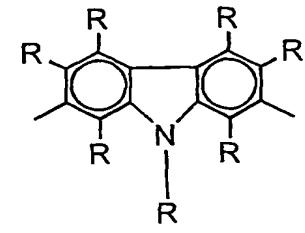
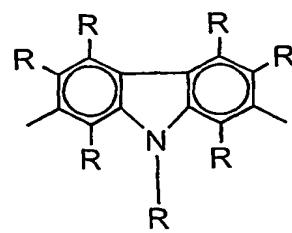
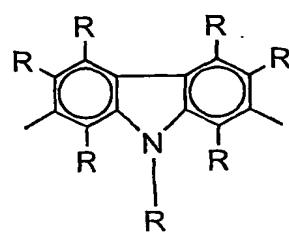
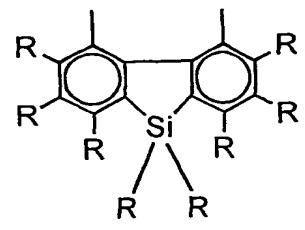
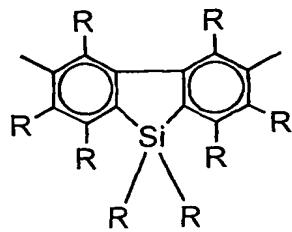
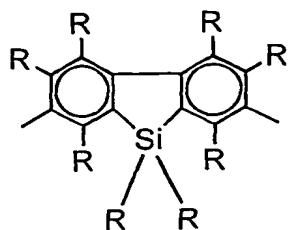


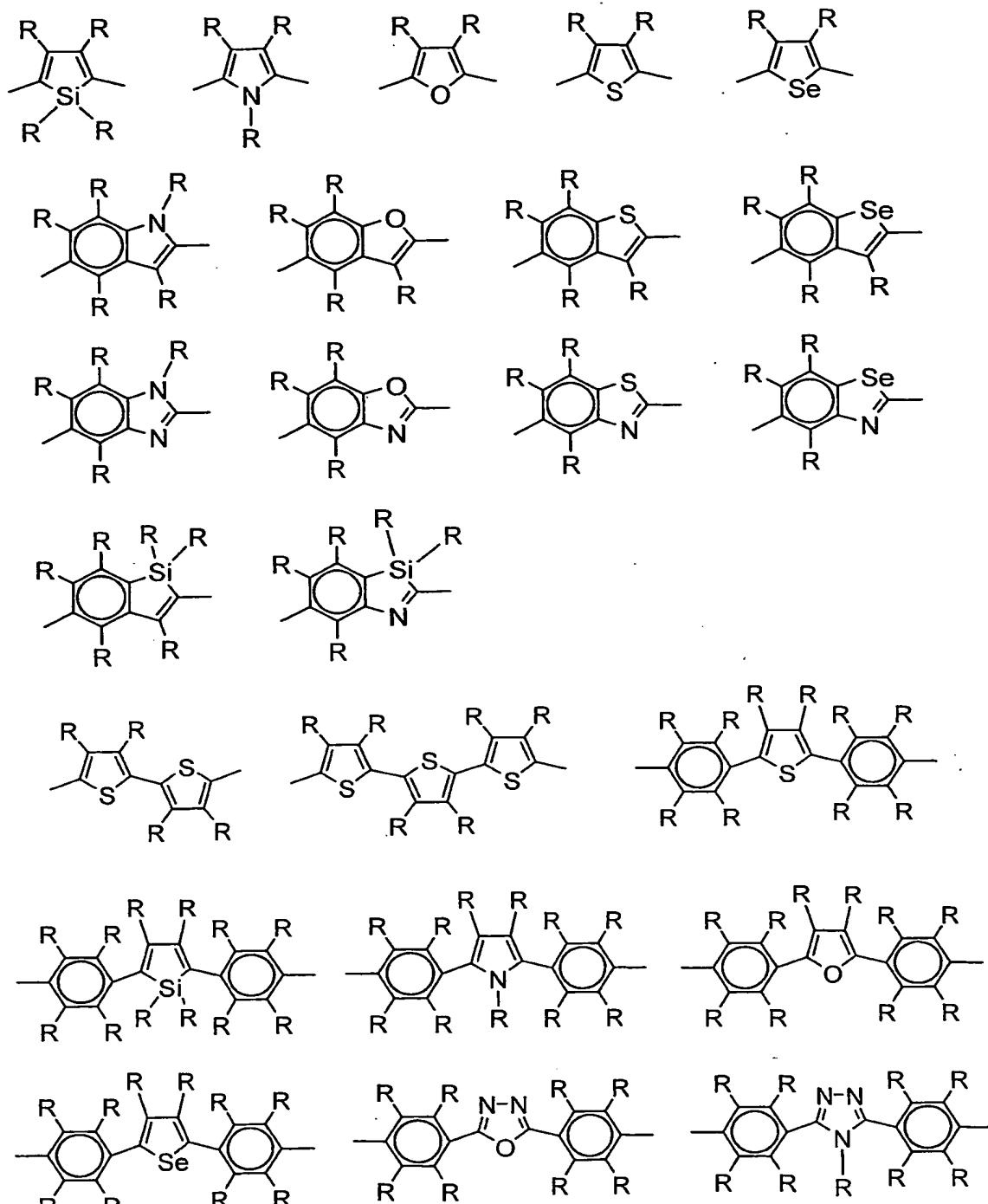
19



20







..... (5)

ここで、Rは、 A_{r_2} の場合には、 $-X-R_3$ で示される置換基を1～4個有するように選択され、 A_{r_3} の場合には、 $-A_{r_4}$ で示される置換基を1～4個有するように選択され、また A_{r_5} の場合には、 $-R_3$ で示される置換基を1～

4個有するように選択される。 残りのRは、水素原子又は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールアルキル基、炭素数6～60のアリールアルコキシ基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を表し、該アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアミノ基及び複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。Ar₁が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子でない置換基を少なくとも1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

Xは-O-, -S-, -CR₆R₇-, -SiR₈R₉-, -NR₁₀-, -CO-, -COO-, -SO₂-、-CR₁₁=CR₁₂-、及びC≡C-からなる群から選ばれる基を示すが、-O-, -S-, -CR₁₁=CR₁₂-、及びC≡C-が好ましく、-O-がさらに好ましい。R₆からR₁₂は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、アリール基及び複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。

R₃及びR₁₅の具体的な例として、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

R₃及びAr₄の具体的な例として、炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基(C₁～C₁₂は、炭素数が1～12であることを示す。以下も同様である。)、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシ

フェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

R₃、Ar₄の具体的な例として、炭素数7～60のアリールアルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルエチル基、5 C₁～C₁₂アルコキシフェニルプロピル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルエチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルエチル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルプロピル基、C₁～C₁₂アルキ10 ルフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルエチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルプロピル基が好ましい。

R₃及びAr₄の具体的な例として、炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁15 ～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

R₁₅の具体的な例として、炭素数5～16の環状飽和炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロプロチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロドデシル基などが20 例示され、シクロヘキシル基が好ましい。

R₁₅の具体的な例として、炭素数4～60の飽和複素環化合物基としては、テトラヒドロフラニル基、ピラニル基、ピロリジル基、ピペラジル基、チオラニル基、チアニル基などが例示され、テトラヒドロフラニル基、ピラニル基が好ましい。

25 Rが、水素原子、シアノ基、-X-R₃、-Ar₄又はR₁₅で示される基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が好ましい。

炭素数1～20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基が好ましい。

炭素数1～60のアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、トリヘプチルシリル基、トリオクチルシリル基、トリノニルシリル基、トリデシルシリル基、トリラウリルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、トリペンチルシリル基、トリヘキシリル基、トリオクチルシリル基、トリデシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が好ましい。

炭素数1～40のアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルア

ミノ基、ジデシルアミノ基が好ましい。

炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基(C₁～C₁₂は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

炭素数6～60のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

炭素数6～60のアリールアルキル基としては、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基が好ましい。

炭素数6～60のアリールアルコキシ基としては、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基が好ましい。

炭素数6～60のアリールアミノ基としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、C₁～C₁₂アルキルフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリ

ジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

Rの例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐又は環状のいずれか又はそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合の例としては、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁～C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、Ar₁、Ar₂、Ar₃又はAr₅の置換基のうちの1つ以上に環状又は分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

10 上記式(1)において、kは0又は1であり、上記式(2)において、nは0又は1であり、上記式(3)において、pは0又は1であり、上記式(4)において、rは0又は1である。上記式(1)におけるR₁及びR₂、上記式(2)におけるR₄及びR₅、上記式(3)におけるR₁₃及びR₁₄、上記式(4)におけるR₁₆、R₁₇及び上記R₆～R₁₂は、それぞれ独立に水素原子、
15 炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基及び複素環化合物基は置換基を有していてもよい。

R₁、R₂、R₄～R₁₄、R₁₆及びR₁₇が、水素原子又はシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、フェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

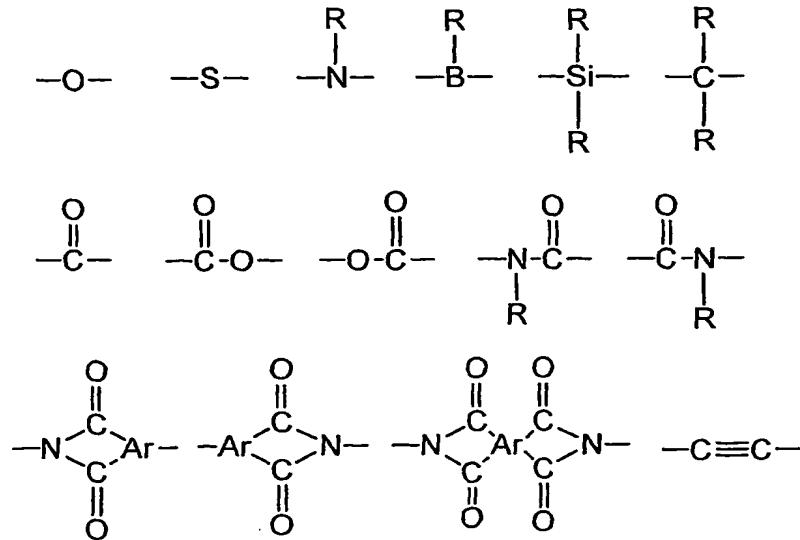
また、高分子蛍光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基又は複素環化合物基と結合している構造 5 が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

該原料高分子蛍光体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法などが挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物とのWittig反応による重合、 10 ジビニル化合物とジハロゲン化合物との若しくはビニルハロゲン化合物単独での Heck 反応による重合、ジアルデヒド化合物とジ亜リン酸エステル化合物との Horner-Wadsworth-Emmons 法による重合、ハロゲン化メチル基を2つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を2つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物 15 とジアセトニトリル化合物とのKnoevenagel反応による重合、ジアルデヒド化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーから Suzuki カップリング反応により重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

なお、該原料高分子蛍光体及び本発明の方法で製造された高分子蛍光体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)、式(2)、式(3)及び式(4)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、 25 式(1)、式(2)、式(3)及び式(4)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、下記(6)に示すもの、下記(6)に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、及び下記(6)に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記の

ものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



..... (6)

- 5 また、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帶びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帶びたランダム共重合体やブロック又はグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

また、薄膜からの発光を利用してるので該高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。

- 該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

- また、本発明の方法により製造された高分子蛍光体は、分子量がポリスチレン換算で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ま

しくは30～10000、さらに好ましくは50～5000である。

本発明の方法により製造された高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、原料高分子蛍光体を製造する際に、重合前のモノマーを、蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製した後
5 に重合することが好ましい。また、原料高分子蛍光体の製造の段階又は本発明において、高分子蛍光体を、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDの構造としては、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、本
10 発明の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる。

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED、陰
15 極と発光層との間に電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- 20 d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。

25 発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてよい。

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接

して前記の電荷注入層又は膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ一層を挿入してもよい。

- 積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘
5 案して適宜用いることができる。

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 LED が挙げられる。

例えば、具体的には、以下の e) ~ p) の構造が挙げられる。

- 10 e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- 15 j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- 20 o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以

下がより好ましく、 10^{-5} S/cm以上 10^1 S/cm以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm以上 10^3 S/cm以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば1 nm～100 nmであり、2 nm～50 nmが好ましい。

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

膜厚2 nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極

- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
 - x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
 - y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- 5 z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
 - ab) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

高分子 LED 作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンドル法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 nm から 1 μm であり、好ましくは 2 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。

本願発明の高分子 LED においては、発光層に上記高分子蛍光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本願発明の高分子 LED においては、上記高分子蛍光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子蛍光体を含む発光層と積層されていてもよい。

25 該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン若しくはその誘導体、ペリレン若しくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン若しくはその誘導体、又はテトラフェニルブタジエン

若しくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などが例示される。

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合又はラジカル重合によって得られる。

ポリシラン若しくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英國特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を

用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

ポリシロキサン若しくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖又は主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖又は主鎖に有するものが例示される。
5

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

15 溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

20 混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

25 正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200

n mである。

- 本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、ナフトキノン若しくは
5 その誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体等が例示される。
10 具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

- これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、
15 アントラキノン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。
20

- 電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、又は溶液若しくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液又は溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液又は溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。
25 溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料及び/又は高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセ

テート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液又は溶融状態からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、又はポリシロキサンなどが例示される。

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明又は半透明であることが好ましい。

本発明において、陽極側が透明又は半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NEESAなど）や、金、白金、銀、銅等

が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

- 5 陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよい。

- 本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、15 サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上の合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウムー銀合金、マグネシウムーインジウム合金、マグネシウムー20 アルミニウム合金、インジウムー銀合金、リチウムーアルミニウム合金、リチウムーマグネシウム合金、リチウムーインジウム合金、カルシウムーアルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さら25 に好ましくは50nm～500nmである。

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護

する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層及び／又は保護カバーを装着することが好ましい。

- 該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物
5などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が傷付くのを防ぐことが容易である。
10該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子に損傷を与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

- 本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るために、
15前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極又は陰極のいずれか一方、又は両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするために、陽極と陰極とともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。
20複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルター又は蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、
25TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。

また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- 5 ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

実施例 1

<高分子蛍光体(1)の合成>

- 10 2、5-ビス(クロロメチル)-4'-(3,7ジメチルオクチルオキシ)ビフェニル 12 g と 2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシリオキシ)-p-キシリレンジクロリド 0.2 g を、脱水 1,4-ジオキサン 2100 g に溶解した。この溶液を、20分間窒素バーピングすることで系内を窒素置換した後、窒素雰囲気中、95°Cまで昇温した。この液に、あらかじめ、脱水 1,4-ジオキサン 210 g に、カリウムターシャリーブトキサイド 15.5 g を溶かした溶液を、およそ 10 分間で滴下した。滴下後、97°Cで 2.5 時間保温し重合させた。

- 重合後、重合液を 50°Cまで冷却した後、酢酸を加えて中和した。室温まで冷却した後、この重合液を、イオン交換水 2500 g 中にそぎ込み、生成した沈殿を回収した。この沈殿を、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。得られた重合体 7 g を、THF 1500 g に溶解した。この溶液を、メタノール 200 g 中にそぎ込み、生成した沈殿を回収した。この沈殿を、エタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体 5 g を得た。この重合体を、高分子蛍光体(1)と呼ぶ。

- 25 <精製高分子蛍光体 2 の合成>

酸洗浄実施例

高分子蛍光体(1)の酸洗浄操作

上記の方法で合成した高分子蛍光体(1) 0.4 g を、クロロホルム 200 g に溶解した。この溶液を、1%酒石酸水溶液 200 g で洗浄した後、分液するこ

とにより、クロロホルム層を回収した。

この操作を3回繰り返した後、クロロホルム溶液を、超純水200gで、5回繰り返し洗浄した。このクロロホルム溶液を、メタノール中にそそぎ込み、生成した沈殿を回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、酸洗

5 净処理した、精製高分子蛍光体(2)を得た。

それぞれの高分子蛍光体(1)及び(2)について、ICP発光分析法により金属元素を定量した結果を表1に示す。精製した高分子蛍光体(2)では、カリウム、鉄が低減されていた。

表 1

不純物 (mg / kg)	カリウム	鉄
高分子蛍光体(1)	0.4	1.9
高分子蛍光体(2)	0.1	1.1

10

実施例2

<素子の作成及び評価>

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer製、15 Bytron P TP AI 4083)の懸濁液を0.5μmメンプランフィルターで濾過した後、スピニコートにより70nmの厚みで成膜し、真空オーブンで120°C、1時間乾燥した。その後、高分子蛍光体(2)の0.4wt%クロロホルム溶液を用いてスピニコートにより70nmの厚みで発光層を成膜した。さらに、これを減圧下80°Cで1時間乾燥した後、陰極として、フッ化リチウムを約0.420 nm相当、次いでカルシウムを40nm、さらにアルミニウムを70nm蒸着して、高分子LED素子を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて 8×10^{-6} Torr以下であった。得られた素子に電圧を3.0V印加したところ、電流密度 2.5 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度 320 cd/m^2 の黄色のEL発光が観測された。このときの発光効率は 13 cd/A であり、また素子の発光スペクトルは、548nmにピークを有していた。窒素気流下で素子を1時間エージングした後に 25 mA/cm^2 の一定電流で連続駆動したところ、2000cd

/m²の発光輝度が、約60時間で半減した。

比較例 1

実施例2と同様にして、精製した高分子蛍光体(2)の代わりに精製前の高分子蛍光体(1)を用いて、高分子LEDを作製した。得られた素子に電圧を3.5V印加したところ、電流密度1.0mA/cm²の電流が流れ、輝度110cd/m²の黄色のEL発光が観測された。このときの発光効率は11cd/Aであり、また素子の発光スペクトルは、548nmにピークを有していた。窒素気流下で素子を1時間エージングした後に25mA/cm²の一定電流で連続駆動したところ、2100cd/m²の発光輝度が、約45時間で半減し、実施例10の素子よりも寿命が短かった。

実施例 3

<高分子蛍光体3の合成>

9,9-ジオクチルフルオレン(26.3g)、9,9-ジイソペンチルフルオレン(5.6g)、2,2'-ビピリジル(22g)を脱水THF 1.6Lに溶解させ、窒素置換した。これに、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)(40g)を加え、60°Cにて8時間加熱攪拌した。冷却後、反応混合物をメタノール(1.2L)/水(1.2L)/25%アンモニア水(200ml)の混合溶液に注ぎ込み、析出した沈殿を濾別した。得られた析出物を乾燥後、トルエン(1.1L)に溶解させ、これをメタノール(3.3L)に滴下し、析出した沈殿を濾別後、減圧乾燥することにより、高分子蛍光体3(21g)を得た。

<精製高分子蛍光体4の合成>

上記方法で合成した高分子蛍光体3(10g)を、トルエン(1.44L)に溶解させた。この溶液を1N塩酸(1.0L)で洗浄した後、分液することによりトルエン層を回収した。このトルエン層を2%アンモニア水溶液(1.1L)にて洗浄し、更に純水(1.0L)で2回繰り返し洗浄した。このトルエン溶液を、メタノール(3.0L)に注ぎ込み、精製した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、精製高分子4(9.7g)を得た。

<蛍光特性の評価>

精製高分子蛍光体4の0.4wt%クロロホルム溶液を石英上にスピンドル

して精製高分子蛍光体4の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計（日立製作所UV3500）及び蛍光分光光度計（日立製作所850）を用いて測定した。蛍光強度の算出には、350nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をと
5 ってプロットした蛍光スペクトルの面積を、350nmでの吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。

精製高分子蛍光体4の蛍光ピーク波長は428nmで、蛍光強度の相対値は5.9であった。

比較例2

- 10 実施例3と同様にして、精製高分子蛍光体4の代わりに、精製前の高分子蛍光体3を用いて薄膜を作成した。得られた高分子蛍光体3の蛍光ピーク波長は428nmで、蛍光強度の相対値は3.3であった。

産業上の利用可能性

- 本発明の方法により製造された高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、長寿命である。
15 したがって、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

請求の範囲

1. 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^4 ~ 1×10^8 である高分子蛍光体を酸で処理する工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。
5
2. 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^4 ~ 1×10^8 である高分子蛍光体を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。
3. 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^4 ~ 1×10^8 である高分子蛍光体を酸で処理する工程とアルカリで処理する工程と酸やアルカリを含まない物質で処理する工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。
10
4. 酸で処理する工程により前記高分子蛍光体に含まれる金属が低減される請求項 1 記載の高分子蛍光体の製造方法。
5. 酸で処理する工程とアルカリで処理する工程により前記高分子蛍光体に含まれる金属が低減される請求項 2 の高分子蛍光体の製造方法。
15
6. 酸で処理する工程とアルカリで処理する工程と酸やアルカリを含まない物質で処理する工程により、前記高分子蛍光体に含まれる金属が低減される請求項 3 に記載の高分子蛍光体の製造方法。
7. 酸で処理する工程により前記高分子蛍光体に含まれる塩基が低減される請求項 1 に記載の高分子蛍光体の製造方法。
20
8. 酸で処理する工程とアルカリで処理する工程により前記高分子蛍光体に含まれる塩基が低減される請求項 2 に記載の高分子蛍光体の製造方法。
9. 酸で処理する工程とアルカリで処理する工程と酸やアルカリを含まない物質で処理する工程により前記高分子蛍光体に含まれる塩基が低減される請求項 3 記載の高分子蛍光体の製造方法。
25
10. 酸が有機酸である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の製造方法。
11. 酸が無機酸である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の製造方法。
12. アルカリが有機アルカリである請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の

製造方法。

13. アルカリが無機アルカリである請求項1～9のいずれか一項に記載の製造方法。

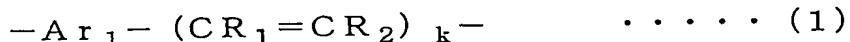
14. 酸で処理する工程が、酸の溶液と、該高分子蛍光体を溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる工程である請求項1～9のいずれか一項に記載の製造方法。

15. アルカリで処理する工程が、アルカリの溶液と、該高分子蛍光体を溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる工程である請求項2、3、5、6、8又は9に記載の製造方法。

16. 酸やアルカリを含まない物質で処理する工程が、酸やアルカリを含まない溶液と、該高分子蛍光体を溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる工程である請求項3、6又は9に記載の製造方法。

17. 酸やアルカリを含まない物質で処理する工程が、固体の酸やアルカリを含まない物質と、該高分子蛍光体を溶媒に溶解してなる溶液とを接触させる工程である請求項3、6又は9に記載の製造方法。

18. 前記高分子蛍光体が下式(1)で示される繰り返し単位を少なくとも一種類含む請求項1～15のいずれか一項に記載の高分子蛍光体の製造方法。



(ここで、 Ar_1 は、隣接する2つの基とそれぞれ炭素-炭素結合を形成する2価の基であり、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、又は主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基であるものを示し、該アリーレン基及び複素環化合物基は置換基を有していてもよく、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基及び複素環化合物基は置換基を有していてもよく、 k は0又は1である)

19. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極間に、高分子蛍光体を含む発光層を少なくとも一層有する高分子発光素子において、該発光層に請求項1～16のいずれか一項に記載の製造方法により製造

された高分子蛍光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

20. 請求項17記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。
21. 請求項17記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。
- 5 22. 請求項17記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。
23. 請求項18記載の面状光源をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/06, C08G61/00, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/06, C08G61/00, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP 2001-247861 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims (Family: none)	1-23
EX	JP 2001-181618 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	1-23
Y	JP 2001-76880 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 23 March, 2001 (23.03.01), Claim 3; Par. Nos. [0072] to [0078] (Family: none)	1-23
Y	EP 358283 A2 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 14 March, 1990 (14.03.90), & JP 61-130304 A	1-23
Y	US 4578433 A (BASF Aktiengesellschaft), 25 March, 1986 (25.03.86), & JP 60-156721 A	1-23

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September, 2001 (18.09.01)Date of mailing of the international search report
02 October, 2001 (02.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-300233 A (Central Glass Co., Ltd.), 12 December, 1990 (12.12.90), Claims; page 2, upper left column, line 2 to page 2, lower left column, line 18 (Family: none)	1-23
Y	JP 9-40587 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	1-23
Y	JP 3-153510 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 01 July, 1991 (01.07.91), Claims; page 3, upper left column, line 6 to page 3, upper right column, line 4 (Family: none)	1-23
Y	JP 6-279572 A (Tokyo Inst. of Technical), 04 October, 1994 (04.10.94), Claim 4; Par. No. [0029], [0051] to [0052], [0067], (Family: none)	2,3,5,6, 8-23
Y	JP 63-112618 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 17 May, 1988 (17.05.88), Claims; page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 4 (Family: none)	2,3,5,6, 8-23

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C09K11/06, C08G61/00, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C09K11/06, C08G61/00, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)、REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2001-247861 A(住友化学工業株式会社) 14.9月.2001(14.09.01), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-23
EX	JP 2001-181618 A(住友化学工業株式会社) 3.7月.2001(03.07.01), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-23
Y	JP 2001-76880 A(住友化学工業株式会社) 23.3月.2001(23.03.01), 請求項3、【0072】～【0078】(ファミリーなし)	1-23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.09.01

国際調査報告の発送日

02.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

渡辺 陽子

4V 9279

(印)

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	EP 358283 A2(SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 14.3月.1990(14.03.90) & JP 61-130304 A	1-23
Y	US 4578433 A(BASF Aktiengesellschaft)25.3月.1986(25.03.86) & JP 60-156721 A	1-23
Y	JP 2-300233 A(セントラル硝子株式会社)12.12月.1990(12.12.90), 特許請求の範囲、第2頁左上欄2行～同頁左下欄18行(ファミリー なし)	1-23
Y	JP 9-40587 A(三井東圧化学株式会社)10.2月.1997(10.02.97)、特 許請求の範囲、【0024】欄(ファミリーなし)	1-23
Y	JP 3-153510 A(住友化学工業株式会社)1.7月.1991(01.07.91)、特 許請求の範囲、第3頁左上欄6行～同頁右上欄4行(ファミリーな し)	1-23
Y	JP 6-279572 A(東京工業大学長)4.10月.1994(04.10.94),請求項4, 【0029】欄、【0051】～【0052】欄、【0067】欄 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6, 8-23
Y	JP 63-112618 A(住友化学工業株式会社)17.5月.1988(17.05.88)、 特許請求の範囲、第2頁右下欄18行～第3頁左上欄4行(ファミ リーなし)	2, 3, 5, 6, 8-23